

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004111393

WPI Acc No: 1984-256934/ 198442

XRAM Acc No: C84-108655

Opt. substd. benzaldehyde prodn. by oxidising toluene derivs. - in liq.

phase, in presence of heavy metal salt and bromide with limitation of substrate conversion

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG (CIBA)

Inventor: BEYRICH J; REGENASS W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
CH 645335	A	19840928	CH 806722	A	19800908	198442 B

Priority Applications (No Type Date): CH 806722 A 19800908

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
CH 645335	A		4		

Abstract (Basic): CH 645335 A

Opt. substd. benzaldehydes (I) are made by liq. phase oxidn. of the corresponding methylbenzenes (II) with O₂ in inert solvent in presence of (1) heavy metal salts able to exist in the reaction medium in two valency states of approx. equal stability and (2) bromides.

Reaction is carried out at 50-100 (60-90) deg.C with oxygen excess pressure 0.1-10 (0.5-3) bar, adjusted such that a stoichiometric excess of oxygen is always present. The substrate conversion is limited to a max. of 30%.

USE/ADVANTAGE - The method provides high selectivity for (I), e.g. 60% at 20% (II) conversion, which is a 20% improvement on known processes. (I) are intermediates e.g. for Schiff bases, dyes and optical brighteners.

0/0

Title Terms: OPTION; SUBSTITUTE; BENZALDEHYDE; PRODUCE; OXIDATION; TOLUENE; DERIVATIVE; LIQUID; PHASE; PRESENCE; HEAVY; METAL; SALT; BROMIDE; LIMIT; SUBSTRATE; CONVERT

Derwent Class: E14

International Patent Class (Additional): C07C-045/36; C07C-047/52

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-D01C; N02; N03; N04-D

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A100 A103 A111 A119 A425 A427 A429 A940 A960 C035 C100 C710 C730
M411 M730 M903 Q421

02 G001 G010 G011 G013 G014 G100 H341 H541 H602 H603 H608 H641 H642

J4

J431 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M720 M903 N209 N222 N343 N411 N442 N513 N520 N522 Q316

Derwent Registry Numbers: 0715-P; 0767-P; 0786-S; 0862-S; 1645-U; 1707-U;

1735-U; 1779-S

?



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl. 3: C 07 C 47/52
C 07 C 45/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

645 335

(21) Gesuchsnummer: 6722/80

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 08.09.1980

(24) Patent erteilt: 28.09.1984

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 28.09.1984

(72) Erfinder:
Beyrich, Jürgen, Dr., Eimeldingen (DE)
Regenass, Willy, Dr., Muttenz

(54) Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzaldehyd.

(57) Gegebenenfalls substituiertes Benzaldehyd wird durch Flüssigphasenoxidation von gegebenenfalls substituiertem Methylbenzol erhalten. Durchgeführt wird die Oxidation in einem reaktionsinerten Lösungsmittel in Gegenwart von Schwermetallsalzen, die im Reaktionsmedium in zwei, etwa gleich stabilen Wertigkeitsstufen auftreten können und Bromiden. Wesentlich ist, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C unter Anwendung eines Sauerstoffüberdrucks von 0,1 bis 10 bar derart durchgeführt wird, dass stets ein Sauerstoffüberschuss, bezogen auf die stöchiometrisch erforderliche Menge, vorhanden ist, und der Eduktumsatz höchstens 30% beträgt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzaldehyd durch Oxidation von gegebenenfalls substituierten Methylbenzol mittels Sauerstoff in der Flüssigphase in einem oxidationsinerten Lösungsmittel in Gegenwart von Schwermetallsalzen, die im Reaktionsmedium in zwei etwa gleich stabilen Wertigkeitsstufen auftreten können und Bromiden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 100 °C, unter Anwendung eines Sauerstoffüberdruckes von 0,1 bis 10 bar derart durchführt, dass stets ein Sauerstoffüberschuss zur stöchiometrisch erforderlichen Menge vorhanden ist, und der Eduktumsatz höchstens 30% beträgt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 60 und 90 °C durchführt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einem Sauerstoffüberdruck von 0,5 bis 3 bar durchführt.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei diskontinuierlicher Verfahrensweise, die Reaktion spätestens bei einem Eduktumsatz von 30% durch Absenken der Temperatur auf unter 50 °C abbricht.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei kontinuierlicher Verfahrensweise, die Oxidationsreaktion spätestens bei einem Eduktumsatz von 30% derart unterbricht, dass man das Reaktionsgemisch in einem parallel geschalteten Aufarbeitungssystem zuerst auf eine Temperatur unter 50 °C abkühlt, die Sauerstoffzufuhr unterbricht und anstatt dessen mit Stickstoff beaufschlagt, das reaktionsinerte Lösungsmittel und das überschüssige Edukt unter vermindertem Druck abdestilliert und wieder dem Reaktionskreislauf zuführt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Edukte Toluol oder p-Chlortoluol einsetzt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsedukt das nicht oxidiert wurde in den Reaktionskreislauf zurückführt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Schwermetallsalze, solche des Kupfers, Cobalts und Mangans und als Bromide Alkali- und Cobaltbromide verwendet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man reinen Sauerstoff verwendet.

10. Benzaldehyd oder substituierte Benzaldehyde hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyd oder substituierten Benzaldehyden, durch Flüssigphasenoxidation von gegebenenfalls substituiertem Methylbenzol mittels Sauerstoff, in Gegenwart von Schwermetallsalzen, die im Reaktionsmedium in zwei, etwa gleich stabilen Wertigkeitsstufen auftreten können und Bromiden, in einem oxidationsinerten Lösungsmittel.

Es ist bereits bekannt, z. B. nach dem Verfahren gemäss Jap. Pat. Anmeldung: Nr. Sho 51-79 660 Benzaldehyd herzustellen, indem man in Essigsäure gelöstes Toluol in der flüssigen Phase mit Sauerstoff in Gegenwart von Cobalt- und Bromid-Salzen oxidiert. Dieses Verfahren führt jedoch nur zu einer geringen Aldehyd-Ausbeute von maximal 15% bei einem Toluol-Umsatz von 57,5%. Dieses Ergebnis wird bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C erreicht, bei der 20 l Sauerstoff pro Stunde durch ein Reaktionsgemisch, be-

stehend aus 75 g Toluol, 75 g Essigsäure und 9000 ppm Cobaltacetat und Natriumbromid (Atom-Verhältnis Brom/Co 1:10) geleitet wird.

Des weiteren wird in der Veröffentlichung: E. K. Fields, S. Meyerson, Adv. Chem. Ser. 75, 1968, S. 395 ein Verfahren beschrieben in welchem Aldehyde, neben einer Reihe anderer Verbindungen, durch Flüssigphasen-Oxidation von Toluolen in Essigsäure als Lösungsmittel, mit Sauerstoff in Gegenwart von Co^{2+} und Br-Salzen beim Siedepunkt des Lösungsmittels gebildet werden. Hier beträgt die maximale Aldehyd-Ausbeute 16% bei einem Toluol-Umsatz von 65%, d. h. eine Aldehydselektivität von lediglich ca. 25,3%.

Die genannten Verfahren, sind die in der Technik üblicherweise angewandten Oxidationsreaktionen, unter denen die Sauerstoffzufuhr zur geschwindigkeitsbestimmenden Grösse wird. Denn die Reaktion soll möglichst schnell verlaufen, was durch Einstellen einer möglichst hohen Temperatur (oberhalb 100 °C) und durch entsprechend hohe Katalysator-Konzentration erreicht wird.

Diese stofftransport-kontrollierte Verfahrensvariante führt jedoch im vorliegenden Fall nicht zum Erfolg. Wesentlicher Nachteil ist die schlechte Selektivität der Oxidation zu Benzaldehyd, bei einem relativ hohen Toluol-Umsatz.

Gefunden wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyden durch Oxidation von gegebenenfalls substituiertem Methylbenzol mittels Sauerstoff in der Flüssigphase in einem oxidationsinerten Lösungsmittel in Gegenwart von Schwermetallsalzen, die im Reaktionsmedium in zwei etwa gleich stabilen Wertigkeitsstufen auftreten können und Bromiden; das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 100 °C, unter Anwendung eines Sauerstoffüberdruckes von 0,1 bis 10 bar derart durchführt, dass stets ein Sauerstoffüberschuss zur stöchiometrisch erforderlichen Menge vorhanden ist, und der Eduktumsatz höchstens 30% beträgt.

Die günstigsten Reaktionsbedingungen für eine hohe Oxidationsselektivität zum Aldehyd hängen von den Substituenten des eingesetzten gegebenenfalls substituierten Methylbenzols ab. Sie sind aber auf einfache Weise durch Vorversuche und analytische Bestimmung des Aldehyd- sowie des Methylbenzolgehaltes zu ermitteln.

Als Schwermetallsalze gelangen in erster Linie Kupfer-, Kobalt- und Manganverbindungen zur Anwendung, insbesondere Cobalthalogenide und -Carbonsäuresalze in der jeweils niedrigsten Oxidationsstufe, wie z. B. $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Co}(\text{OOCH})_2$, $\text{Co}(\text{oktoat})_2$. Als Bromide kommen vor allem die Alkalibromide oder Cobaltbromide in Frage wie z. B. NaBr, KBr, LiBr oder CoBr_2 . Als Verbindungen, die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren zu Aldehyden oxidiert werden können seien genannt: Toluol, p-Chlortoluol, p-Nitrotoluol, o-Bromtoluol, p-Alkoxytoluol bevorzugt Methoxy-toluol, 2,6-Dichlortoluol und insbesondere Chlortoluol und Toluol.

Als Sauerstofflieferant dient sauerstoffangereicherte Luft, Luftsauerstoff und insbesondere reiner Sauerstoff. Die Reaktion kann im Reaktionssubstrat selbst, vorzugsweise aber in einem oxydationsinerten Lösungsmittel durchgeführt werden.

Als oxidationsinerte Lösungsmittel eignen sich Substanzen wie z. B. gesättigte aliphatische Carbonsäuren, vorzugsweise Essigsäure.

Die Reaktion kann beispielsweise folgendermassen durchgeführt werden: Einem Gemisch von Toluol/Eisessig im Gew.-Verhältnis 1:20 bis 20:1 werden ca. 3% bezogen auf das Gesamtgemisch eines Schwermetallsalzes z. B. Cobaltacetat-Tetrahydrat und 1% eines Bromids z. B. Cobaltbromid-Hexahydrat zugesetzt.

Das Reaktionsgemisch wird unter gutem Rühren auf einer Reaktionstemperatur von 50 bis 100 °C zweckmässig 60 bis 90 °C erhitzt und gleichzeitig wird Sauerstoff im Überschuss und unter Überdruck von 0,1 bis 10, vorteilhaft 0,5 bis 3 bar eingeleitet.

Bei Reaktionstemperaturen von 60 °C und dementsprechend niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten sind die Bedingungen bereits bei einem geringen Sauerstoffüberdruck von 0,5 bar erfüllt. In der Praxis ist man an hohen Raumzeitausbeuten interessiert und führt deshalb die Reaktion bei Temperaturen zwischen 60 bis 90 °C durch, was Sauerstoffüberdrücke von 0,5 bis 3 bar erfordert.

Es wird während der Reaktionszeit laufend auf gebildeten Aldehydgehalt analysiert. Nachdem ein Aldehydgehalt von 5 bis höchstens 30% je nach Reaktionsedukt in der Lösung erreicht ist, wird die Reaktion z. B. durch Abkühlen oder eine andere Massnahme, die den Fortschritt der Oxidation verhindert, unterbrochen.

Das kann derart geschehen, dass man bei diskontinuierlicher Verfahrensweise, die Reaktion spätestens bei einem Eduktumsatz von 30% durch Absenken der Temperatur auf unter 50 °C abbricht, oder dass man bei kontinuierlicher Verfahrensweise, die Oxidationsreaktion spätestens bei einem Eduktumsatz von 30% derart unterbricht, dass man das Reaktionsgemisch in einem parallel geschalteten Aufarbeitungssystem zuerst auf eine Temperatur unter 50 °C abkühlt, die Sauerstoffzufuhr unterbricht und anstatt dessen mit Stickstoff beaufschlagt, das reaktionsinerte Lösungsmittel und das überschüssige Edukt unter vermindertem Druck abdestilliert und wieder dem Reaktionskreislauf zuführt.

Bezogen beispielsweise auf einen Toluolumsatz von ca. 20% wird nach dem neuen Verfahren überraschenderweise eine Aldehydselektivität von ca. 60% erzielt, was einer Verbesserung, im Vergleich zu den bekannten Verfahren von mindestens 20% entspricht (Vergleiche Beispiele 2 und 3).

Man kann bei kontinuierlicher Verfahrensweise auch so arbeiten, dass man die Reaktionsverhältnisse in bezug auf Verweilzeit, Reaktionstemperatur und Substratumsatz, so stationär einstellt, dass im bestimmten Zeitraum des Reaktionsdurchlaufes die optimale Aldehydselektivität erreicht wird.

Das neue Verfahren zeichnet sich somit durch eine hohe selektive Bildung von Aldehyd aus und besticht durch die einfache Verfahrensweise. Die gemäss dem neuen Verfahren herstellbaren Benzaldehyde sind chemische Zwischenprodukte die vielfältige Anwendung finden, z. B. durch Kondensation mittels Aminen zur Herstellung von Schiff'schen Basen, zur Herstellung von Farbstoffen, optischen Aufhellern und weiteren Produkten.

Nachfolgende Beispiele veranschaulichen das neue Verfahren.

Beispiel 1

Eine Lösung von 63 g (0,5 Mol) p-Chlortoluol, 0,05 Mol Cobalt II-Acetat Tetrahydrat, 0,01 Mol NaBr und 900 g (12 Mol) Essigsäure wurde unter intensivem Begasen mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1,5 bar von 20° auf 80 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 80 °C wurde die Reaktion isotherm und isobar weitergeführt. Der durch die Reaktion verbrauchte Sauerstoff wurde in den Reaktor nachgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten und einem p-Chlortoluol-Umsatz von 28% wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur unterbrochen.

Die Isolierung der gebildeten p-Chlorbenzaldehyds aus der Reaktionslösung erfolgt auf folgende Weise:

Bei vermindertem Druck wird soviel Essigsäure abdestilliert, dass der Katalysator noch als Cobalt-Acetat in dem

Destillations-Rückstand vorliegt. Durch eine wässrige Extraktion wird der Katalysator und durch eine anschliessende Extraktion mit Natriumcarbonat-Lösung wird die gebildete p-Chlorbenzoesäure aus den Destillations-Rückstand entfernt. In einer erneuten Destillation unter vermindertem Druck wird zuerst p-Chlortoluol und dann der p-Chlorbenzaldehyd abdestilliert. Im Rückstand verbleiben p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorbenzylbromid. Alle Operationen müssen unter N₂-Atmosphäre durchgeführt werden.

Die Oxidationsselektivität zu p-Chlorbenzaldehyd beträgt 67%.

Es entsteht praktisch kein Aufarbeitungsverlust des gewünschten Produktes.

Beispiele 2-4

500 ml p-Chlortoluol und 500 ml Eisessig werden in Gegenwart von 0,1 Mol/l Co-II-Acetat-4 H₂O und 0,2 Mol/l NaBr unter intensivem Begasen mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer und einer reinen Sauerstoffatmosphäre, bei unterschiedlichen O₂-Zufuhrgeschwindigkeiten oxidiert. Im Beispiel 2 wurde die Reaktion bei 70 °C und einem Sauerstoffdruck von 2 bar durchgeführt.

Im Beispiel 3 wurde bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr in den Reaktor so geregelt, dass die Oxidationsreaktion um den Faktor 2-4mal langsamer verlief als in Beispiel 2.

Im Beispiel 4 wurde bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C die Sauerstoffzufuhrgeschwindigkeit von Beispiel 3 eingestellt.

In den Beispielen 3 und 4 wurde die Oxidationsgeschwindigkeit also durch die Sauerstoffzufuhrgeschwindigkeit kontrolliert, womit die Reaktion ohne Sauerstoffüberdruck durchgeführt wurde.

Die Reaktion wurde jeweils durch Abkühlen unterbrochen und die Menge an gebildetem p-Chlorbenzaldehyd analysiert.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle veranschaulicht:

Beispiel 2

70 °C, kinetisch-kontrolliert gemäss vorliegender Erfindung (O₂-Druck 2 bar)

4-Chlortoluol-Umsatz (Mol %)	4-Chlorbenzaldehyd (Mol %)	Aldehyd-Selektivität (%)
18	11,1	61,7
22	13,6	61,8

Beispiel 3

Vergleichsbeispiel

70 °C, Stofftransport-kontrolliert (Stand der Technik)

4-Chlortoluol-Umsatz (Mol %)	4-Chlorbenzaldehyd (Mol %)	Aldehyd-Selektivität (%)
20	10,3	51,5
24	12,7	52,9

Beispiel 4

Vergleichsbeispiel

100 °C Stofftransport-kontrolliert (Stand der Technik)

4-Chlortoluol-Umsatz (Mol %)	4-Chlorbenzaldehyd (Mol %)	Aldehyd-Selektivität (%)
20,4	8,55	41,9
25,8	10,7	41,4
30,3	12,1	39,9

Die selektive Bildung an Aldehyden liegt somit in den Beispielen 3 und 4 mit stoffkontrollierter Oxidation deutlich unter der mit kinetisch kontrollierter Oxidation.

Beispiele 5-10

4,6 Mol Toluol werden in Eisessig, Volumenverhältnis 500 ml Toluol zu 500 ml Eisessig, in Gegenwart von 0,1 Mol/l Co-II-Acetat-4 H₂O und 0,2 Mol/l NaBr bei konstanter Temperatur von 60 °C unter intensivem Begasen mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer und einer reinen Sauerstoffatmosphäre von 2 bar oxidiert.

Die Reaktion wurde jeweils nach bestimmten Toluol-Umsätzen durch Abkühlen unterbrochen und die Benzaldehydbildung bestimmt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle veranschaulicht: 60 °C, kinetisch kontrolliert gemäss vorliegender Erfindung.

5	Beispiel	Toluol-Umsatz %	Aldehyd-Selektivität (%)
	5	6	64,2
	6	12	62,0
	7	17,5	58,8
10	8	22,5	56,0
	9	27,5	52,8
	10	37,0	47,5

Bei steigendem Eduktumsatz sinkt somit die Aldehydselektivität.

3 set